

## 明 細 書

### 光硬化性組成物及びコーティング剤組成物

#### 技術分野

本発明は、光学用接着剤、光学用コーティング剤、LED用ポッティング剤、光機能性フィルム、光機能性基板、レジスト材料、プリズム、光ファイバー、フィルター、プラスチックレンズ等の光学製品を製造するために有用な光硬化性組成物及びコーティング剤組成物に関するものである。

#### 背景技術

プラスチック材料は軽量かつ韌性に富み、また染色が容易であることから、各種光学材料に近年多用されている。光学材料の多くに要求される性能の一つとして、高屈折率があげられる。高屈折率な光学材料については、屈折率1.7以上の光学材料を可能とするエピスルフィド化合物が多数見いだされている（特開平9-71580号公報、特開平9-110979号公報、特開平9-255781号公報）。これまで開示されているこれら化合物の硬化方法のほとんどは熱硬化である。従って、生産性が極めて低く、用途に大きな制約があった。そこで、生産性の高い光硬化型材料が強く望まれていた。

エピスルフィド化合物の光硬化に関しては、WO01/57113号公報、特開平2002-047346号公報、特開平2002-105110号公報、US2003/0022956号公報、特開平2003-026806号公報に記載がある。これらの文献においては開始剤としてラジカル発生剤、酸発生剤、塩基発生剤等が開示されているが、エピスルフィド化合物の重合に対しては塩基触媒が最も活性が高いことから、塩基発生剤の使用が最も望ましいと考えられている。しかしながら、光塩基発生剤に関する研究の歴史は浅く、実用に耐えうる活性を示す塩基発生剤はこれまで見出されていなかった。光塩基発生剤に関する研

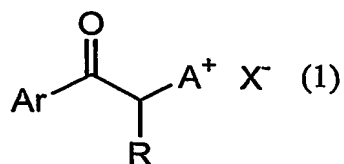
究については、化学工業、50巻、p592-600(1999)やJ.Polym.Sci.PartA, vol39, p1329-1341(2001)等に記載がある。

従来、エピスルフィド化合物の硬化においては、モールドと呼ぶ型の中に注型し、その後重合硬化させ硬化物を得ていた。しかしながら、従来にない高屈折率を有することから、各種基板、フィルムへのコーティング剤としての適用が強く求められている。ところが、これらの化合物をコーティング剤として適用した場合、総じて各種基板への濡れ性が良好ではなく、安定的に数～十数 $\mu\text{m}$ 程度の薄膜を形成することが困難であった。

本発明の課題は、紫外線照射により容易に硬化するエピスルフィド化合物を含有する光硬化性組成物、ならびに紫外線照射により得られる高屈折率硬化物を提供することにある、更には、紫外線照射により容易に硬化するエピスルフィド化合物を含有するコーティング剤、ならびに紫外線照射により得られる高屈折率コーティング膜を提供することにある。

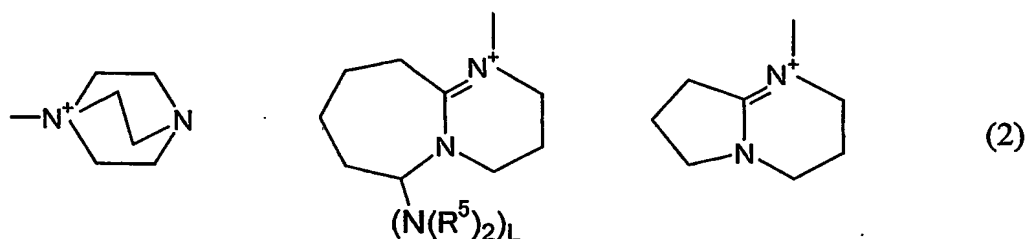
### 発明の開示

本発明者らは、上記問題を解決すべく検討を行った結果、(A)チイラン環を有するエピスルフィド化合物と(B)一般式(1)で表される光塩基発生剤を含む光硬化性組成物が紫外線照射により容易に硬化し、目的の硬化物が得られることを見出し、本発明の第一発明に至った。



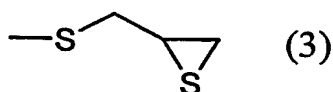
(式(1)中、Arはフェニル、ビフェニル、ナフチル、フェナントリル、アントラシル、ピレニル、5,6,7,8-テトラヒドロ-2-ナフチル、5,6,7,8-テトラヒドロ-1-ナフチル、チエニル、ベンゾ[b]チエニル、ナフト[2,3-b]チエニル、チアトレニル、ジベンゾフリル、クロメニル、キサントニル、チオキサントニル、フェノキサチエニル、ターフェニル、スチルベニルまたはフルオレニルであって、これらの基は非置換であるか、または炭素数1～1

8 のアルキル基、炭素数 3 ～ 18 のアルケニル基、炭素数 3 ～ 18 のアルキニル基、炭素数 1 ～ 18 のハロアルキル基、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{OR}^1$ 、 $\text{SR}^2$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}^3$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}^4$  もしくはハロゲンによりモノ置換またはポリ置換されており（式中  $\text{R}$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  は水素または炭素数 1 ～ 18 のアルキル基である）、 $-\text{A}^+$  は下記構造式（2）から選ばれるアンモニウムイオンであり（式（2）中、 $\text{L}$  は 1 または 0、 $\text{R}^5$  は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である）、



$\text{X}^-$  はボレートアニオン、 $\text{N,N}$ -ジメチルジチオカルバメートアニオン、 $\text{N,N}$ -ジメチルカルバメートアニオン、チオシアネートアニオンまたはシアネートアニオンである。）

また、チラン環を有する化合物が、下記構造式（3）式で表される構造を 1 個以上有する化合物である場合に、得られる硬化物がより高屈折率であることから、好適な光硬化性組成物となることを見いだした。



さらには、上記組成物に変性シリコンオイルを添加した組成物は、各種基板に対する濡れ性が良好で、好適なコーティング剤組成物となることを見出し、本発明の第二発明に至った。

### 発明を実施するための最良の形態

#### （第一発明）

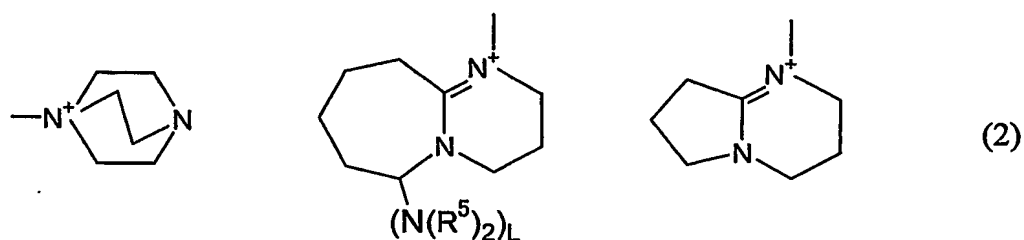
本発明で使用する（B）一般式（1）の光塩基発生剤は、紫外線照射により強い塩基性を示す 1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン誘導体、および 1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネンを発生するため、エピスルフ

イド化合物の重合に対する活性が極めて高い。

一般式(1)において、Arはフェニル、ビフェニル、ナフチル、フェナントリル、アントラシル、ピレニル、5,6,7,8-テトラヒドロ-2-ナフチル、5,6,7,8-テトラヒドロ-1-ナフチル、チエニル、ベンゾ[b]チエニル、ナフト[2,3-b]チエニル、チアトレニル、ジベンゾフリル、クロメニル、キサテンニル、チオキサテンニル、フェノキサチニル、ターフェニル、スチルベニルまたはフルオレニルであって、これらの基は非置換であるか、または炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～18のアルケニル基、炭素数3～18のアルキニル基、炭素数1～18のハロアルキル基、NO<sub>2</sub>、OH、CN、OR<sup>1</sup>、SR<sup>2</sup>、C(O)R<sup>3</sup>、C(O)OR<sup>4</sup>もしくはハロゲンによりモノ置換またはポリ置換されているが(式中R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は水素または炭素数1～18のアルキル基である)、Arは無置換のフェニル、ビフェニルまたはナフチルであることが好ましい。

Rは水素またはC1～C18アルキルであるが、水素であることが好ましい。

—A<sup>+</sup>は下記構造式(2)から選ばれるアンモニウムイオンであるが(式中、Lは1または0、R<sup>5</sup>は炭素数1～5のアルキル基である)、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]—7-ウンデセン誘導体の場合、無置換(L=0)であることが好ましい。



また、X<sup>-</sup>は対アニオンを示し、ボレートアニオン、N,N-ジメチルジチオカルバメートアニオン、N,N-ジメチルカルバメートアニオン、チオシアネートアニオンまたはシアネートアニオンであるが、ボレートアニオンであることが好ましい。ボレートアニオンの具体例としては、テトラフェニルボレート、メチルトリフェニルボレート、エチルトリフェニルボレート、

プロピルトリフェニルボレート、ブチルトリフェニルボレート、ペンチルトリフェニルボレート、ヘキシルトリブチルボレートを挙げることができる。

本発明で使用する一般式(1)の光塩基発生剤の好適な具体例としては、表I-1～表I-4の化合物をあげることができる(表中、Phはフェニル基、Buはn-ブチル基を表す)。また、特に好ましい具体例としては、No. 1～18の化合物をあげることができる。

表 I - 1



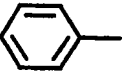
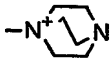
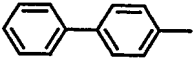
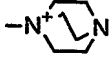
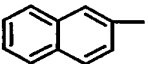
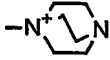
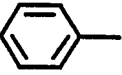

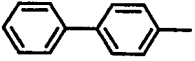
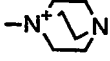
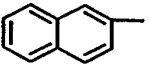
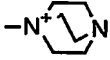
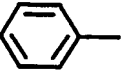
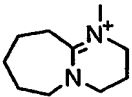
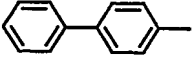
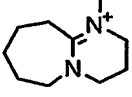
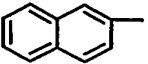
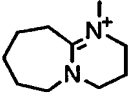
No.	Ar	R	A <sup>+</sup>	X <sup>-</sup>
1		H		B <sup>-</sup> (Ph) <sub>4</sub>
2		H		B <sup>-</sup> (Ph) <sub>4</sub>
3		H		B <sup>-</sup> (Ph) <sub>4</sub>
4		H		B <sup>-</sup> Bu(Ph) <sub>3</sub>
5		H		B <sup>-</sup> Bu(Ph) <sub>3</sub>
6		H		B <sup>-</sup> Bu(Ph) <sub>3</sub>
7		H		B <sup>-</sup> (Ph) <sub>4</sub>
8		H		B <sup>-</sup> (Ph) <sub>4</sub>
9		H		B <sup>-</sup> (Ph) <sub>4</sub>

表 I - 2



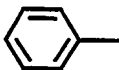
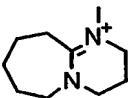
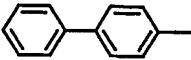
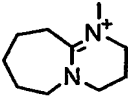
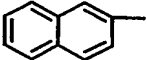
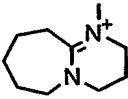
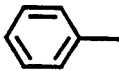
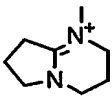
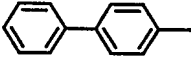
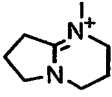
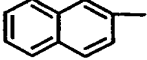
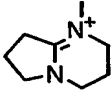
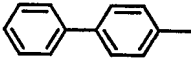
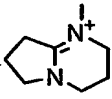
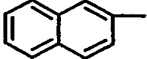
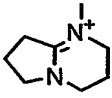
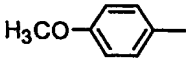
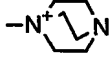
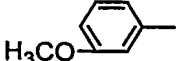
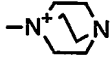
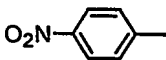
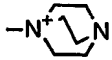
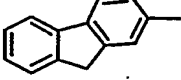
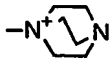
No.	Ar	R	A <sup>+</sup>	X <sup>-</sup>
1 0		H		B <sup>-</sup> Bu(Ph) <sub>3</sub>
1 1		H		B <sup>-</sup> Bu(Ph) <sub>3</sub>
1 2		H		B <sup>-</sup> Bu(Ph) <sub>3</sub>
1 3		H		B <sup>-</sup> (Ph) <sub>4</sub>
1 4		H		B <sup>-</sup> (Ph) <sub>4</sub>
1 5		H		B <sup>-</sup> (Ph) <sub>4</sub>
1 7		H		B <sup>-</sup> Bu(Ph) <sub>3</sub>
1 8		H		B <sup>-</sup> Bu(Ph) <sub>3</sub>
1 9		H		B <sup>-</sup> (Ph) <sub>4</sub>
2 0		H		B <sup>-</sup> (Ph) <sub>4</sub>
2 1		H		B <sup>-</sup> (Ph) <sub>4</sub>
2 2		H		B <sup>-</sup> (Ph) <sub>4</sub>

表 I - 3



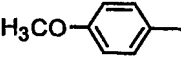

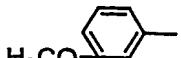
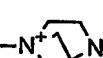
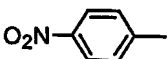
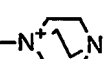
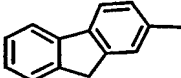
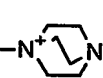
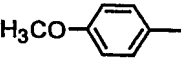
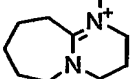
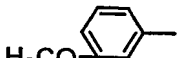
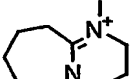
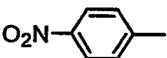
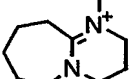
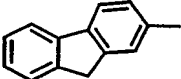
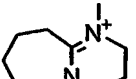
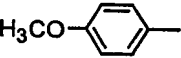
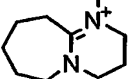
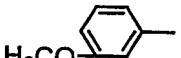
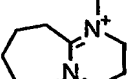
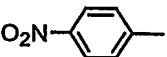
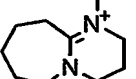
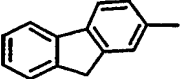
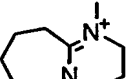
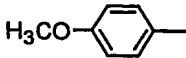
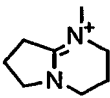
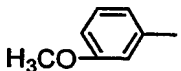
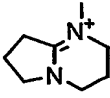
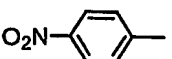
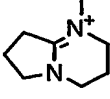
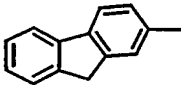
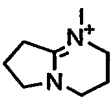
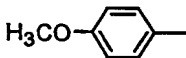
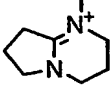
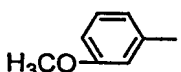
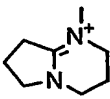
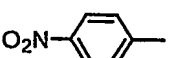
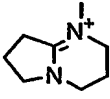
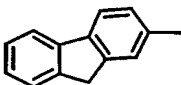
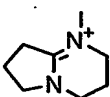
No.	Ar	R	A <sup>+</sup>	X <sup>-</sup>
2 3		H		B <sup>-</sup> Bu(Ph) <sub>3</sub>
2 4		H		B <sup>-</sup> Bu(Ph) <sub>3</sub>
2 5		H		B <sup>-</sup> Bu(Ph) <sub>3</sub>
2 6		H		B <sup>-</sup> Bu(Ph) <sub>3</sub>
2 7		H		B <sup>-</sup> (Ph) <sub>4</sub>
2 8		H		B <sup>-</sup> (Ph) <sub>4</sub>
2 9		H		B <sup>-</sup> (Ph) <sub>4</sub>
3 0		H		B <sup>-</sup> (Ph) <sub>4</sub>
3 1		H		B <sup>-</sup> Bu(Ph) <sub>3</sub>
3 2		H		B <sup>-</sup> Bu(Ph) <sub>3</sub>
3 3		H		B <sup>-</sup> Bu(Ph) <sub>3</sub>
3 4		H		B <sup>-</sup> Bu(Ph) <sub>3</sub>

表 I - 4

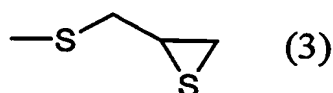


No.	Ar	R	A <sup>+</sup>	X <sup>-</sup>
3 5		H		B <sup>-</sup> (Ph) <sub>4</sub>
3 6		H		B <sup>-</sup> (Ph) <sub>4</sub>
3 7		H		B <sup>-</sup> (Ph) <sub>4</sub>
3 8		H		B <sup>-</sup> (Ph) <sub>4</sub>
3 9		H		B <sup>-</sup> Bu(Ph) <sub>3</sub>
4 0		H		B <sup>-</sup> Bu(Ph) <sub>3</sub>
4 1		H		B <sup>-</sup> Bu(Ph) <sub>3</sub>
4 2		H		B <sup>-</sup> Bu(Ph) <sub>3</sub>

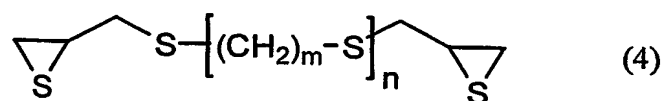
(B) 光塩基発生剤の使用量は、(A) チイラン環を有する化合物 100 重量部に対して、0.001～20 重量部であり、好ましくは 0.005～10 重量部であり、より好ましくは 0.01～5 重量部である。

本発明で使用する (A) チイラン環を有する化合物は、開環重合することにより硬化物を生成する。チイラン環を有する化合物は、1 分子内に 1 個以上のチイラン環を有する有機化合物であるが、得られる硬化物の高屈折率を追求した場合、下記構造式 (3) 式で表される構造を 1 個以上有する化合物が好ましい。





さらには、表面硬度を考慮すると、(3)式で表される構造を2個以上有する化合物がより好ましい。また、ハンドリングが容易な手頃な粘度の液状となりやすい構造は、(3)式で表される構造を2個以上有する鎖状構造の化合物がさらに好ましい。以上を勘案すると、下記構造式(4)式で表される化合物が最も好ましい結果を与える。



(mは0～4の整数、nは0～2の整数を表す。)

本発明で使用する(A)チラン環を有する化合物の具体例としては、エチレンスルフィド、プロピレンスルフィド、シクロヘキセンスルフィド、スチレンスルフィド、チオグリシドール、1,1-ビス(エピチオエチル)メタン、テトラキス(β-エピチオプロピル)メタン、1,1,1-トリス(β-エピチオプロピル)プロパン、(1,3または1,4)-ビス(エピチオエチル)シクロヘキサン、2,5-ビス(エピチオエチル)-1,4-ジチアン、4-エピチオエチル-1,2-シクロヘキセンスルフィド、4-エポキシ-1,2-シクロヘキセンスルフィド、メチルチオグリシジルエーテル、ビス(β-エピチオプロピル)エーテル、1,2-ビス(β-エピチオプロピルオキシ)エタン、テトラキス(β-エピチオプロピルオキシメチル)メタン、1,1,1-トリス(β-エピチオプロピルオキシメチル)プロパン、ビス[4-(β-エピチオプロピルオキシ)シクロヘキシル]メタン、2,2-ビス[4-(β-エピチオプロピルオキシ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4-(β-エピチオプロピルオキシ)シクロヘキシル]スルフィド、2,5-ビス(β-エピチオプロピルオキシメチル)-1,4-ジチアン、(1,3または1,4)-ビス(β-エピチオプロピルオキシ)ベンゼン、(1,3または1,4)-ビス(β-エピチオプロピルオキシメチル)ベンゼン、ビス[4-(β-エピチオプロピル

ルオキシ) フェニル] メタン、2, 2-ビス [4- (β-エピチオプロピ  
 ルオキシ) フェニル] プロパン、ビス [4- (β-エピチオプロピルオキ  
 シ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (β-エピチオプロピルオキシ)  
 フェニル] スルフォン、4, 4'-ビス (β-エピチオプロピルオキシ)  
 ビフェニル、ビス (β-エピチオプロピル) スルフィド、ビス (β-エピ  
 チオプロピル) ジスルフィド、ビス (β-エピチオプロピル) トリスルフ  
 イド、ビス (β-エピチオプロピルチオ) メタン、1, 2-ビス (β-エ  
 ピチオプロピルチオ) エタン、1, 3-ビス (β-エピチオプロピルチオ)  
 プロパン、1, 2-ビス (β-エピチオプロピルチオ) プロパン、1, 4  
 -ビス (β-エピチオプロピルチオ) ブタン、1, 5-ビス (β-エピチ  
 オプロピルチオ) ペンタン、1, 6-ビス (β-エピチオプロピルチオ)  
 ヘキサン、ビス (β-エピチオプロピルチオエチル) スルフィド、テトラ  
 キス (β-エピチオプロピルチオメチル) メタン、1, 1, 1-トリス (β  
 -エピチオプロピルチオメチル) プロパン、1, 5-ビス (β-エピチオ  
 プロピルチオ) - 2- (β-エピチオプロピルチオメチル) - 3-チアペ  
 ンタン、1, 5-ビス (β-エピチオプロピルチオ) - 2, 4-ビス (β  
 -エピチオプロピルチオメチル) - 3-チアペンタン、1, 8-ビス (β  
 -エピチオプロピルチオ) - 4- (β-エピチオプロピルチオメチル) -  
 3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス (β-エピチオプロピルチオ) -  
 4, 5-ビス (β-エピチオプロピルチオメチル) - 3, 6-ジチアオク  
 タン、1, 8-ビス (β-エピチオプロピルチオ) - 4, 4-ビス (β-  
 エピチオプロピルチオメチル) - 3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス  
 (β-エピチオプロピルチオ) - 2, 4, 5-トリス (β-エピチオプロ  
 ピルチオメチル) - 3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス (β-エピチ  
 オプロピルチオ) - 2, 5-ビス (β-エピチオプロピルチオメチル) -  
 3, 6-ジチアオクタン、1, 9-ビス (β-エピチオプロピルチオ) -  
 5- (β-エピチオプロピルチオメチル) - 5- [(2-β-エピチオプロ  
 ピルチオエチル) チオメチル] - 3, 7-ジチアノナン、1, 10-ビス

( $\beta$ -エピチオプロピルチオ) - 5, 6-ビス [(2- $\beta$ -エピチオプロピルチオエチル) チオ] - 3, 6, 9-トリチアデカン、1, 11-ビス ( $\beta$ -エピチオプロピルチオ) - 4, 8-ビス ( $\beta$ -エピチオプロピルチオメチル) - 3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス ( $\beta$ -エピチオプロピルチオ) - 5, 7-ビス ( $\beta$ -エピチオプロピルチオメチル) - 3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス ( $\beta$ -エピチオプロピルチオ) - 5, 7- [(2- $\beta$ -エピチオプロピルチオエチル) チオメチル] - 3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス ( $\beta$ -エピチオプロピルチオ) - 4, 7-ビス ( $\beta$ -エピチオプロピルチオメチル) - 3, 6, 9-トリチアウンデカン、2, 5-ビス (エピチオプロピルチオメチル) - 1, 4-ジチアン、2, 4, 6-トリス (エピチオプロピルチオメチル) - 1, 3, 5-ジチアン、(1, 3または1, 4) -ビス ( $\beta$ -エピチオプロピルチオ) ベンゼン、(1, 3または1, 4) -ビス ( $\beta$ -エピチオプロピルチオメチル) ベンゼン、ビス [4- ( $\beta$ -エピチオプロピルチオ) フェニル] メタン、2, 2-ビス [4- ( $\beta$ -エピチオプロピルチオ) フェニル] プロパン、ビス [4- ( $\beta$ -エピチオプロピルチオ) フェニル] スルフィド、ビス [4- ( $\beta$ -エピチオプロピルチオ) フェニル] スルホン、4, 4'-ビス ( $\beta$ -エピチオプロピルチオ) ビフェニル、ビス ( $\beta$ -エピチオプロピル) セレニド、ビス ( $\beta$ -エピチオプロピル) ジセレニド、ビス ( $\beta$ -エピチオプロピル) テルレド、ビス ( $\beta$ -エピチオプロピル) ジテルレド、ビニルフェニルチオグリシジルエーテル、ビニルベンジルチオグリシジルエーテル、チオグリシジルメタクリレート、チオグリシジルアクリレート、アリルチオグリシジルエーテル等があげられ、さらには、以上列記化合物のチイラン環の水素原子の1個以上がメチル基で置換されたチイラン環を有する化合物があげられる。

(A) チイラン環を有する化合物の更に好ましい具体例としては、ビス ( $\beta$ -エピチオプロピル) スルフィド、ビス ( $\beta$ -エピチオプロピル) ジスルフィド、ビス ( $\beta$ -エピチオプロピル) トリスルフィド、ビス ( $\beta$ -

エピチオプロピルチオ) メタン、1, 2-ビス (β-エピチオプロピルチオ) エタン、1, 3-ビス (β-エピチオプロピルチオ) プロパン、1, 4-ビス (β-エピチオプロピルチオ) ブタン、1, 5-ビス (β-エピチオプロピルチオ) ペンタン、1, 6-ビス (β-エピチオプロピルチオ) ヘキサン、ビス (β-エピチオプロピルチオエチル) スルフィド等があげられる。

これらの中では、ビス (β-エピチオプロピル) スルフィド、ビス (β-エピチオプロピル) ジスルフィドが特に好ましい。

本発明では、必要に応じ、チオール基を有する化合物の添加が可能で、着色が少なく、透明性に優れる硬化物が得られる。チオール基を有する化合物は、1分子内に1個または2個以上のチオール基を有する有機化合物であるが、硬度を高める上で2個以上のチオール基を有する化合物が好ましい。

チオール基を有する化合物の好ましい具体例としては、メタンジチオール、メタントリチオール、1, 2-ジメルカプトエタン、ビス (2-メルカプトエチル) スルフィド、ビス (2, 3-ジメルカプトプロピル) スルフィド、1, 2, 3-トリメルカプトプロパン、2-メルカプトメチルー1, 3-ジメルカプトプロパン、4-メルカプトメチルー1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン、2, 4-ビス (メルカプトメチル) -1, 5-ジメルカプト-3-チアペンタン、4, 8-ビス (メルカプトメチル) -1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ビス (メルカプトメチル) -1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、5, 7-ビス (メルカプトメチル) -1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 2, 7-トリメルカプト-4, 6-ジチアヘプタン、1, 2, 9-トリメルカプト-4, 6, 8-トリチアノナン、1, 2, 8, 9-テトラメルカプト-4, 6-ジチアノナン、1, 2, 10, 11-テトラメルカプト-4, 6, 8-トリチアウンデカン、1, 2, 12, 13-テトラメルカプト-4, 6, 8, 1

0-テトラチアトリデカン、テトラキス（メルカプトメチル）メタン、テトラキス（4-メルカプト-2-チアプチル）メタン、テトラキス（7-メルカプト-2, 5-ジチアヘプチル）メタン、トリメチロールプロパントリス（2-メルカプトアセテート）、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（2-メルカプトアセテート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、2, 5-ビス（メルカプトメチル）-1, 4-ジチアン、ビス（4-メルカプトフェニル）スルフィド、ビス（4-メルカプトメチルフェニル）メタン、2, 2-ビス（4-メルカプトメチルフェニル）プロパン、ビス（4-メルカプトメチルフェニル）エーテル、ビス（4-メルカプトメチルフェニル）スルフィドなどがあげられる。

以上、好ましいチオール基を有する化合物を例示したが、これらは単独でも2種類以上を混合して使用してもかまわない。チオール基を有する化合物を使用する場合の添加量は、(A)チイラン環を有する化合物100重量部に対して、好ましくは0.1~100重量部であり、より好ましくは1~50重量部である。

この他、耐候性、耐酸化性、強度、表面硬度、密着性、屈折率、染色性等の各種性能改良を目的として、組成物成分の一部もしくは全部と反応可能な化合物を添加することも可能である。組成物成分の一部もしくは全部と反応可能な化合物としては、エポキシ化合物類、イソ（チオ）シアネート類、カルボン酸類、カルボン酸無水物類、フェノール類、アミン類、ビニル化合物類、アリル化合物類、アクリル化合物類、メタクリル化合物類などが挙げられる。組成物成分の一部もしくは全部と反応可能な化合物を使用する場合の添加量は、チイラン環を有する化合物100重量部に対して、1~200重量部である。

(B) 一般式で(1)で表される光塩基発生剤の中には(A)チイラン環を有する化合物への溶解度が低いものがある。この場合、光塩基発生剤を溶解できる溶媒の添加が可能である。この溶媒は光塩基発生剤を溶解で

きるものであれば特に制限はないが、光塩基発生剤の溶解力が高い、重合反応を阻害しないものが好ましい。具体例としては、γ-ブチロラクトンのようなラクトン類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルのようなエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミドのようなアミド類、トルエンのような芳香族炭化水素、ヘキサンのような脂肪族炭化水素、アセトンやメチルエチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル類、イソプロピルアルコールのようなアルコール類、ジクロロメタンのようなハロゲン化アルキル類を挙げることができる。溶媒を使用する場合の使用量は、(A) チイラン環を有する化合物 100 重量部に対して、0.1～30 重量部が好ましく、1～20 重量部が更に好ましく、1～10 重量部が最も好ましい。

本発明の光硬化性組成物に増感剤を添加し使用することができる。具体例としては、ベンゾフェノン、アセトフェノン、チオキサントン、アントラセン、ペリレン、フェノチアジンなどが挙げられる。増感剤は紫外線に感応して重合硬化作用を促進するものであれば、これら列記化合物に限定されるものではない。増感剤を使用する場合の添加量は、(A) チイラン環を有する化合物 100 重量部に対して、0.001～20 重量部であり、好ましくは 0.005～10 重量部であり、より好ましくは 0.01～5 重量部である。

本発明の光硬化性組成物は、フェノール系化合物やホスファイト系化合物などの酸化防止剤、アントラキノン系化合物に代表される油溶性染料などのブルーイング剤、ベンゾフェノン系化合物やベンゾトリアゾール系化合物などの紫外線吸収剤、チクソトロピー剤、帯電防止剤などの添加剤を加えて、得られる硬化物の実用性をより向上せしめることはもちろん可能である。

本発明では光硬化性組成物に紫外線を照射することにより硬化を行うが、使用する紫外線源は、紫外線を発生させる装置であれば特に制限はない。具体的には、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、

ハイパワーメタルハライドランプ等を挙げることができる。

紫外線の照射は、光塩基発生剤の添加量、硬化触媒量等によっても異なるが、通常、 $1 \sim 100 \text{ mW/cm}^2$ 、好ましくは $10 \sim 50 \text{ mW/cm}^2$ で、1秒間～1時間、好ましくは10秒間～10分間照射する。

光硬化性組成物に紫外線を照射後、更に加熱処理を行うことにより硬化を促進することができる。紫外線照射後の重合度により、加熱温度ならびに時間を適宜選択できるが、加熱温度は $40 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 120^\circ\text{C}$ 、加熱時間は1分～3日、好ましくは1分～12時間である。

紫外線照射による硬化時、本発明の光硬化性組成物が直接大気に接していると、酸素阻害により硬化の進行が妨げられる。従って、硬化反応は空気遮断下を実施する必要がある。空気を遮断する方法としては、透明フィルムで光硬化性組成物を覆う、密閉できる型の中に組成物を注入する、あるいは光硬化性組成物の周りを不活性ガス雰囲気にする等がある。不活性ガス雰囲気で行う場合、酸素濃度3%以下が好ましく、0.5%以下が更に好ましく、0.3%以下が最も好ましい。

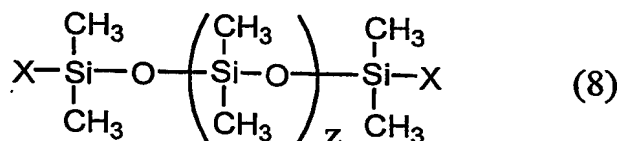
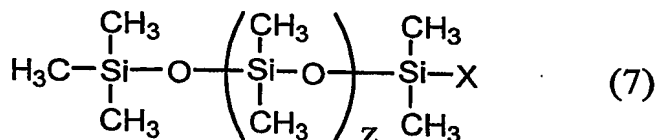
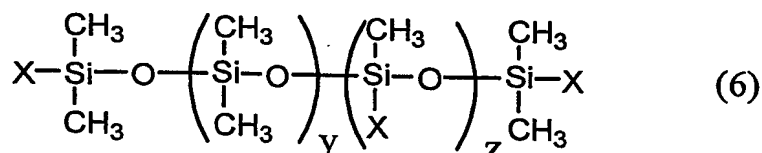
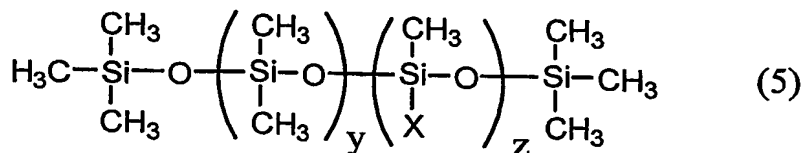
硬化性組成物を重合硬化させる前に、あらかじめ脱気処理およびろ過処理を行うことは、硬化物の高度な透明性を達成する面から好ましい。脱気処理は、通常、 $0.001 \sim 50 \text{ Torr}$ の減圧下、1分間～24時間、 $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ で行う。ろ過処理は、 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の孔径を有するPTFEやPETなどのフィルターを通過させて行う。

## (第二発明)

第一発明の光硬化性組成物に対し、(C)変性シリコンオイル、あるいは更に(D)シランカップリング剤を添加することにより、濡れ性が良好なコーティング剤組成物が得られる。更に、このコーティング剤組成物を硬化したコーティング膜は、高屈折率で、着色が少なく、透明性、均一性、密着性に優れる。コーティング膜の膜厚は薄すぎる場合は基材の保護や目的の性能の発現が十分でなくなり、厚すぎる場合は得られる光学製品が大

きく重くなるため、実用的には $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 程度であり、好ましくは $0.5\sim 500\mu\text{m}$ 程度であり、更に好ましくは $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度である。

本発明で使用する(C)変性シリコンオイルは、下記構造式(5)～(8)式で表され、添加することにより、光硬化性組成物の濡れ性が良好となり、コーティング剤としての使用が可能となる。



(Xは各々独立でハロゲン、炭素数1～36のアルコキシ基または炭素数1～36のアルキル基、炭素数1～36の脂肪酸エステル基、総計炭素数1～36の炭化水素を含んでもよいポリエーテル基などを表す。yおよびzは各々独立で1以上の整数を表す。)

(C)変性シリコンオイルは、位置構造的には、式(5)の側鎖型、式(6)の側鎖両末端型、式(7)の片末端型および式(8)の両末端型に大別され、化学構造的には、アミノ変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、カルビノール変性、(メタ)アクロイル変性、メルカプト変性、フェノール変性および異種官能変性などの反応性型、および、ポリエーテル変



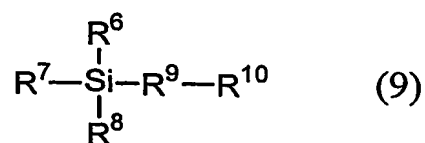
性、メチルスチリル変性、アルキル変性、高級脂肪酸エステル変性、親水性特殊変性、高級アルコキシ変性、フッ素変性および高級脂肪酸含有などの非反応性型に大別される。

本発明では、位置構造的には、式（５）の側鎖型および式（８）の両末端型の変性シリコンオイルが好ましく、化学構造的には、メルカプト変性、ポリエーテル変性およびエポキシ変性の変性シリコンオイルが好ましい。より好ましくは、界面活性能を有するポリエーテル変性シリコンオイルである。

好ましい変性シリコンオイルの具体例としては、信越化学工業社製のKF-101、KF-102、KF-105、KF-351、KF-352、KF-618、KF-945、KF-2001、KF-2004、X-22-163A、X-22-163B、X-22-167B、X-22-169AS、X-22-2000、X-22-4741、X-22-4741、ビックケミー・ジャパン社製のBYK-307、BYK-325、BYK-333等が挙げられる。

以上の（Ｃ）変性シリコンオイルは単独でも２種類以上を混合して使用してもかまわない。（Ｃ）変性シリコンオイルの添加量は、チイラン環を有する化合物１００重量部に対して０．００５～４．０重量部であり、好ましくは０．００５～３．０重量部であり、より好ましくは０．１～２．０重量部である。変性シリコンオイルの添加量が０．００５重量部より少ない場合、コーティング剤組成物の濡れ性が十分でなく、添加量が４重量部より多い場合、コーティング膜の透明性が低下する。

本発明では、必要に応じて、下記構造式（９）式で表される（Ｄ）シランカップリング剤の添加が可能で、均一性、密着性に優れるコーティング膜が得られる。



( $R^6$ 、 $R^7$  および  $R^8$  は各々独立でハロゲン、炭素数 1～4 のアルコキシ基または炭素数 1～4 のアルキル基、 $R^9$  は単結合または炭素数 1～4 のアルキル側鎖を含んでもよい炭素数 1～4 のアルキレン結合、 $R^{10}$  は炭素数 1～4 のアルキル側鎖を含んでもよいビニル基、スチリル基、(メタ)アクロイル基、グリシドキシ基などの含エポキシ基、アミノ基、アミノエチルアミノ基およびフェニルアミノ基などの含アミノ基、メルカプト基、イソシアナト基、ハロゲン基、ウレイド基などの反応性基を表す。)

(D) シランカップリング剤の好ましい具体例としては、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、4-スチリルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロ

ピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドなどがあげられる。

以上、好ましい（D）シランカップリング剤を例示したが、より好ましくは、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（3，4-エポキシシクロヘキシル）プロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどのエポキシ基またはメルカプト基を有するシランカップリング剤であり、特に好ましくは、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどのメルカプト基を有するシランカップリング剤である。

これら（D）シランカップリング剤は単独でも2種類以上を混合して使用してもかまわない。（D）シランカップリング剤を使用する場合の添加量は、（A）チラン環を有する化合物100重量部に対して1～30重量部であり、更に好ましくは1～20重量部である。

本発明では、必要に応じて、無機フィラーを添加することが可能で、屈折率と硬度に優れるコーティング膜が得られる。

無機フィラーの好ましい具体例としては、シリカ、アルミナ、酸化カルシウム、チタニア、酸化セリウム、ジルコニア、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化カドミウム、酸化アンチモンおよびこれらの複合物、これらに重合性官能基を導入したものなどがあげられる。これらフィラーは、透明性を確保する面から粒径は細かいほうが好ましく、具体的には数平均粒径が、50

nm以下が好ましい。

以上、無機フィラーを例示したが、これらは単独でも2種類以上を混合して使用してもかまわない。無機フィラーを使用する場合の添加量は、(A)チラン環を有する化合物100重量部に対して、1～100重量部であり、好ましくは5～50重量部である。

また、無機フィラーを使用する場合、分散性等を向上させる目的で、通常好適に使用される公知の溶媒類や分散剤等を使用しても構わない。

コーティング剤組成物を塗布する際は、必要に応じて希釈剤などを添加して粘度を調節することも可能である。希釈剤としては、エタノール、アセトン、MEK、酢酸エチル、THF、トルエン、メチレンクロライドなどの汎用の有機溶剤があげられる。塗布に際しては、必要に応じて、ハンドコーター、バーコーター、スピンコーターなどの塗布装置を用いてもよい。

本発明のコーティング剤組成物は、その用途に応じて、各種基板に塗布可能であり、総じて良好な濡れ性を発現する。基板としては、例えば、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)、三酢酸セルロース(TAC)および脂環式ポリオレフィンなどのプラスチック基板、ガラス、石英およびセラミックなどの無機材料基板、アルミニウム、ステンレス(SUS)およびニッケルなどの金属基板などがある。尚、耐薬品性の低いプラスチック基板については、シリカ等の無機薄膜で表面を保護することにより使用が可能となる。

本発明の光硬化性組成物及びその硬化物、ならびにコーティング剤組成物及びそのコーティング膜は、光学用接着剤、光学用コーティング剤、LED用ポッティング剤、光機能性フィルム、光機能性基板、レジスト材料、プリズム、光ファイバー、フィルター、プラスチックレンズ等の光学製品の製造に極めて有用である。

## 実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

### 実施例 1

ビス（ $\beta$ -エピチオプロピル）スルフィド 100 重量部、1-フェナシルー（1-アゾニアー-4-アザビシクロ[2, 2, 2]-オクタン）テトラフェニルボレート（PnDbBP4）2 重量部、 $\gamma$ -ブチロラクトン 3 重量部およびシリコンオイル KF-351（信越化学社製）0.1 重量部を混合し均一溶液とした。その後、この溶液を 10 Torr の減圧下 10 分間脱気を行い、更に孔径 0.5  $\mu$ m の PTFE フィルターでろ過を行った。この溶液をガラス基板上にバーコーター（No.9）を用い塗膜した。

石英窓がついた箱の中にこのガラス基板を設置し、箱に窒素ガスを流した。箱の中の酸素濃度が 0.2 % 以下になったのを確認後、メタルハライドランプ（30 mW/cm<sup>2</sup>、365nm）を用い紫外線を 4 分間照射した。その後、硬化状況、表面硬度を調べた。なお、硬化物の硬化状況はタック（粘着力）がないものを○、タックがあるものを×とした。タックが○とは、硬化物の表面の粘着力が無く、十分に硬化したことを示す。

また、硬化物の表面硬度は鉛筆硬度計を用いて調べた。結果を表 1 に示した。

### 実施例 2 ～ 7

表 1 に示した条件に変えた以外は実施例 1 と全く同様に操作を行った。結果を表 1 に示した。

### 実施例 8

ビス（ $\beta$ -エピチオプロピル）スルフィド 100 重量部、1-フェナシルー（1-アゾニアー-4-アザビシクロ[2, 2, 2]-オクタン）テトラ

フェニルボレート (PnDbBP4) 2重量部、γ-ブチロラクトン 6重量部およびシリコンオイル KF-351 (信越化学社製) 0.1重量部を混合し均一溶液とした。その後、この溶液を 10 Torr の減圧下 10 分間脱気を行い、更に孔径 0.5 μm の PTFE フィルターでろ過を行った。この溶液をガラス基板上に 1 滴垂らした後、延伸ポリプロピレンフィルムでガラス基板を被い、空気を追い出すように溶液を基板上に広げた。

このフィルム被膜したガラス基板にメタルハライドランプ (30 mW/cm<sup>2</sup>、365nm) を用い紫外線を 2 分間照射した。その後、フィルムを剥がし硬化状況、表面硬度を調べた。結果を表 1 に示した。

#### 比較例 1

紫外線の照射を大気下で 10 分間行う以外は、実施例 8 と全く同様の操作を行った。

結果を表 1 に示した。

#### 比較例 2

ビス (β-エピチオプロピル) スルフィド 100 重量部、ローディア社製光酸発生剤：フォトイニシエーター 2074 (PI-2074) 5 重量部を混合し均一溶液とした。その後、この溶液を 10 Torr の減圧下 10 分間脱気を行い、更に孔径 0.5 μm の PTFE フィルターでろ過を行った。この溶液をガラス基板上に 1 滴垂らした後、延伸ポリプロピレンフィルムでガラス基板を被い、空気を追い出すように溶液を基板上に広げた。

このフィルム被膜したガラス基板にメタルハライドランプ (30 mW/cm<sup>2</sup>、365nm) を用い紫外線を 2 分間照射した。その後、フィルムを剥がし硬化状況、表面硬度を調べた。結果を表 1 に示した。

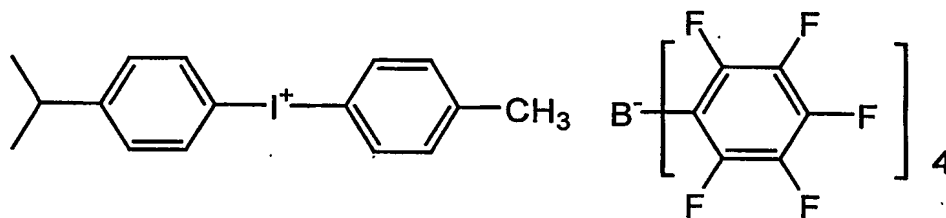
#### 比較例 3～5

比較例 2 で用いた光酸発生剤 PI-2074 を MPI-103 (みどり

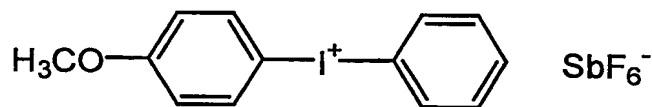
化学製)、C I - 5 1 0 2 (日本曹達製) および C I - 2 8 5 5 (日本曹達製) の各光酸発生剤に変えた以外は比較例 2 と同様に操作を行った。結果を表 1 に示した。

なお、各光酸発生剤の構造を以下に示した。

ローディア社製 フォトイニシエーター 2 0 7 4



みどり化学社製 M P I - 1 0 3



日本曹達社製 C I - 5 1 0 2 および 2 8 5 5

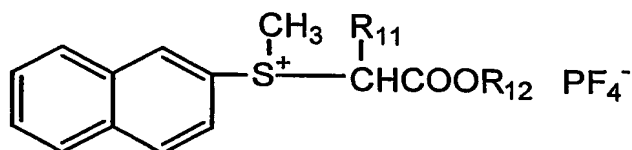
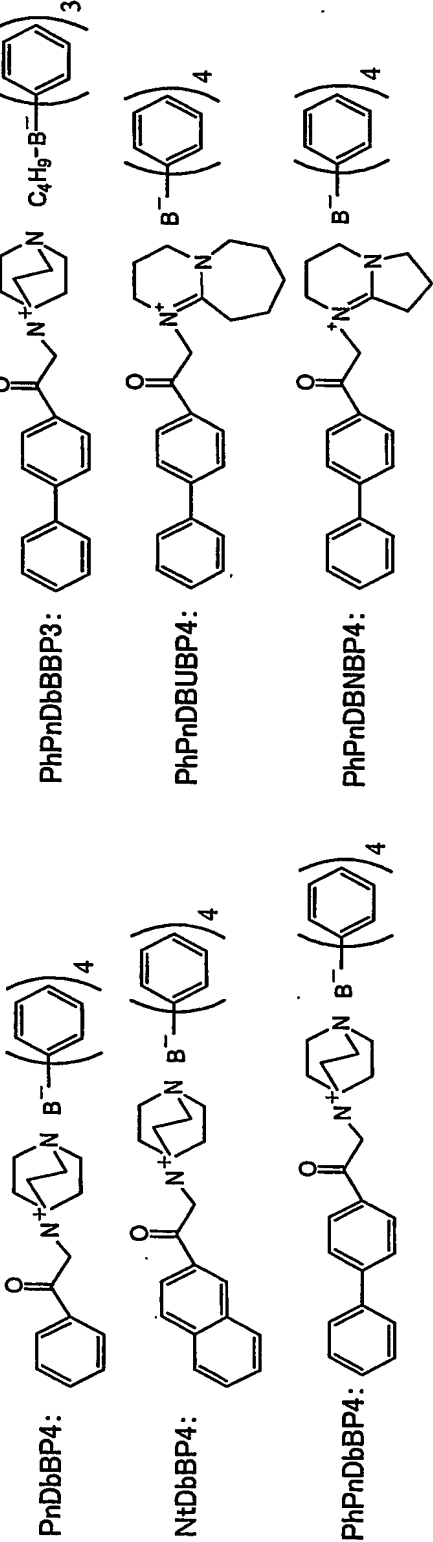


表 1

	エリスル 710(部)	光塩基発生剤	光塩基 発生剤(部)	γ-ブチロラ クトン(部)	膜厚 (μm)	照射紫外線量	紫外線照 射雰囲気	硬化 状況	表面硬度
実施例1	100	PnDbBP4	2	3	20	30mW/cm2、4分	N2気流中	○	H
実施例2	100	NtDbBP4	2	6	20	30mW/cm2、10分	N2気流中	○	H
実施例3	100	PhPnDbBP4	2	3	20	30mW/cm2、2分	N2気流中	○	2H
実施例4	100	PhPnDbBBP3	2	3	20	30mW/cm2、2分	N2気流中	○	H~2H
実施例5	100	PhPnDBUBP4	2	3	20	30mW/cm2、1分	N2気流中	○	2H~3H
実施例6	100	PhPnDBNBP4	2	3	20	30mW/cm2、0.5分	N2気流中	○	2H~3H
実施例7	100	PnDbBP4	2	3	30	30mW/cm2、4分	N2気流中	○	2H~3H
実施例8	100	PnDbBP4	2	6	30	30mW/cm2、2分	710μm	○	2H~3H
比較例1	100	PnDbBP4	2	6	30	30mW/cm2、10分	大気中	×	
比較例2	100	PI-2074	5	0	30	30mW/cm2、2分	710μm	×	
比較例3	100	MPI-103	5	0	30	30mW/cm2、2分	710μm	×	
比較例4	100	CI-5102	5	0	30	30mW/cm2、2分	710μm	×	
比較例5	100	CI-2855	5	0	30	30mW/cm2、2分	710μm	×	





## 実施例 9 ～ 12

表 2 に示した条件に変えた以外は実施例 1 と全く同様に操作を行った。結果を表 2 に示した。

## 実施例 13

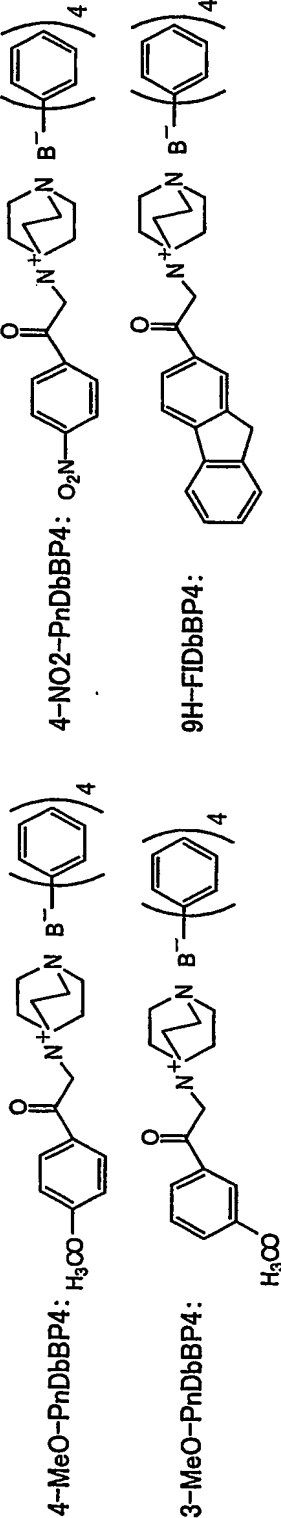
ビス ( $\beta$ -エピチオプロピル) スルフィド 95 重量部、ビス (2-メルカプトエチル) スルフィド 5 重量部、1-(4'-フェニル)フェナシル-(1-アゾニア-4-アザビシクロ[2.2.2]オクタン)テトラフェニルボレート (PhPnDbBP4) 0.1 重量部を混合し均一溶液とした。その後、この溶液を 10 Torr の減圧下 10 分間脱気を行い、更に孔径 0.5  $\mu$ m の PTFE フィルターでろ過を行った。

2 枚のスライドガラス間に内径 4 mm、厚さ 1.5 mm のバイトン製 (4D フッ素ゴム) O リングを挟み、次いでスライドガラスの両端をクリップで留め、硬化用のモールドとした。その後、注射器を使って上記溶液を O リング内に注入した。このモールドに、大気下、メタルハライドランプ (30 mW/cm<sup>2</sup>、365 nm) を用い紫外線を 5 分間照射した。

O リング内の溶液は十分に硬化しており、更に透明で、無着色であった。一方、O リングからはみ出て、大気にさらされていた溶液は液体のままであった。

表 2

	エピスル フト(部)	光塩基発生剤	光塩基 発生剤(部)	γ-ブチロラ クトン(部)	膜厚 (μm)	照射紫外線量	紫外線照 射雰囲気	硬化 状況
実施例 9	100	4-MeO-PnDbBP4	2	6	20	30mW/cm2、5分	N2気流中	○
実施例 10	100	3-MeO-PnDbBP4	2	6	20	30mW/cm2、5分	N2気流中	○
実施例 11	100	4-NO2-PnDbBP4	2	6	20	30mW/cm2、5分	N2気流中	○
実施例 12	100	9H-FIDbBP4	2	6	20	30mW/cm2、5分	N2気流中	○



## 実施例 1 4

ビス ( $\beta$ -エピチオプロピル) スルフィド 100 重量部、5-(4'-フェニル)フェナシル-(5-アゾニアー-1-アザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン)テトラフェニルボレート (PhPnDBNBP4) 1 重量部およびシリコンオイル KF-351 (信越化学社製) 0.1 重量部を混合し均一溶液とした。その後、この溶液を 10 Torr の減圧下 10 分間脱気を行い、更に孔径 0.5  $\mu$ m の PTFE フィルターでろ過を行った。この溶液を PET (ポリエチレンテレフタレート) 基板上にバーコーター (No. 3) を用い塗膜した。塗膜の厚さは約 8  $\mu$ m であった。

石英窓がついた箱の中にこのガラス基板を設置し、箱に窒素ガスを流した。箱の中の酸素濃度が 0.2 % 以下になったのを確認後、メタルハライドランプ (30 mW/cm<sup>2</sup>、365nm) を用い紫外線を 15 秒間照射した。組成物の濡れ性、得られた硬化物の着色、透明性、均一性の評価を行い、コーティング剤としての性能評価を実施した。結果を表 3 に示した。

尚、濡れ性、着色、透明性、均一性は以下のように評価し、B 以上を合格とした。

濡れ性は、塗膜後の膜の保持時間を目視で観察し、以下の基準で評価した。

A : 1 時間以上はじかない

B : 1 時間以内にはじく

C : 10 分以内にはじく

着色は、コーティングされた基板を白紙上に置き、目視で観察し、以下の基準で評価した。

A : 着色が見えない

B : 黄色が薄く見える

C : はっきり黄色く見える

透明性は、暗室内で蛍光灯下、コーティングされた基板を黒紙上に置き、目視で観察し、以下の基準で評価した。

A：透明である

B：くもりが薄く見える

C：完全に不透明である

均一性は、コーティング膜の表面状態を、目視で観察し、以下の基準で評価した。

A：平坦な塗膜面が保たれている

B：概ね平坦な塗膜面が保たれている

C：塗膜面に凸凹が目立つ

実施例 15～17、比較例6～8

変性シリコンオイルKF-351（信越化学工業社製）の添加量を表3に示す量に変える以外は実施例14を繰り返した。結果を表3に示した。

表 3

	変性シリコーンオイルの種類	変性シリコーンオイルの添加量 (重量部)	基板の種類	濡れ性	着色 評価	透明性	均一性
実施例 14	KF-351	0.1	PET	A	A	A	A
実施例 15	KF-351	0.01	PET	B	A	A	A
実施例 16	KF-351	1.0	PET	A	A	B	A
実施例 17	KF-351	3.0	PET	A	A	B	A
比較例 6	なし	0	PET	C	A	A	C
比較例 7	KF-351	0.001	PET	C	A	A	B
比較例 8	KF-351	5.0	PET	A	A	C	A

## 実施例 18～23

変性シリコンオイルの種類を表4のものに変える以外は実施例14を繰り返した。結果を表4に示した。尚、型番の頭文字がKF、X-22のものは信越化学工業社製変性シリコンオイル、型番の頭文字がBYKのものはビックケミー・ジャパン社製変性シリコンオイルである。

## 実施例 24～30

変性シリコンオイルの種類ならびに量、及び基板の種類を表5のものに変える以外は実施例14を繰り返した。ステンレスはSUS304を使用した。また、Zeonor（日本ゼオン社製）、ARTON（JSR社製）は脂環式ポリオレフィン樹脂、PMMAはポリメチルメタクリレート樹脂、TACは三酢酸セルロース樹脂である。

## 実施例 31

ビス（ $\beta$ -エピチオプロピル）スルフィド100重量部、5-(4'-フェニル)フェナシル-(5-アゾニア-1-アザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン)テトラフェニルボレート（PhPnDBNBP4）1重量部、シリコンオイルBYK-325（ビックケミー・ジャパン社製）0.5重量部、およびγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（KBM-803、信越化学工業社製）10重量部を加えよく混合し均一とした。その後、この溶液を10 Torrの減圧下10分間脱気を行い、更に孔径0.5  $\mu$ mのPTFEフィルターでろ過を行った。この溶液をガラス基板上にバーコーター（No.3）を用い塗膜した。塗膜の厚さは約8  $\mu$ mであった。

石英窓がついた箱の中にこのガラス基板を設置し、箱に窒素ガスを流した。箱の中の酸素濃度が0.2%以下になったのを確認後、メタルハライドランプ（30 mW/cm<sup>2</sup>、365nm）を用い紫外線を15秒間照射した。組成物の濡れ性、得られた硬化物の着色、透明性、均一性および密着性の評価を行い、コーティング剤としての性能評価を実施した。結果を表6に示

した。

尚、密着性は、コーティングされた基板を 80℃の温水に 3 時間浸漬した後、目視で観察し、以下の基準で評価した。

○：塗膜が基板からはがれていない

×：塗膜が基板からはがれている

### 実施例 32、比較例 9

シランカップリング剤を表 6 のものに変える以外は実施例 31 を繰り返した。尚、KBM-403（γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）は信越化学工業社製シランカップリング剤である。

表 4

	変性シリコーンオイルの種類 (重量部)	基板の種類	濡れ性	着色評価	透明性	均一性
実施例 18	KF-352 (0.1)	PET	A	A	A	A
実施例 19	BYK-325 (0.1)	PET	A	A	A	A
実施例 20	X-22-167B (0.1)	PET	A	A	A	A
実施例 21	KF-2001 (0.1)	PET	B	A	A	B
実施例 22	KF-105 (0.1)	PET	A	A	A	A
実施例 23	X-22-4741 (0.1)	PET	A	A	A	A



表 5

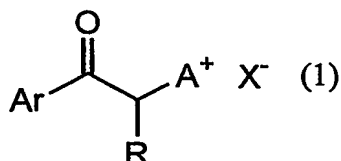
	変性シリコーンオイルの 種類 (重量部)	基板の種類	濡れ性	着色 評価	透明性	均一性
実施例 2 4	BYK-325 (0.5)	ガラス	A	A	B	A
実施例 2 5	BYK-325 (0.5)	石英	A	A	B	A
実施例 2 6	BYK-325 (0.5)	ステンレス	A	A	B	A
実施例 2 7	BYK-325 (0.5)	Zeonor	A	A	B	A
実施例 2 8	KF-351 (0.1)	PMMA	A	A	A	A
実施例 2 9	KF-351 (0.1)	TAC	A	A	A	A
実施例 3 0	KF-351 (0.1)	ARTON	A	A	A	A

表 6

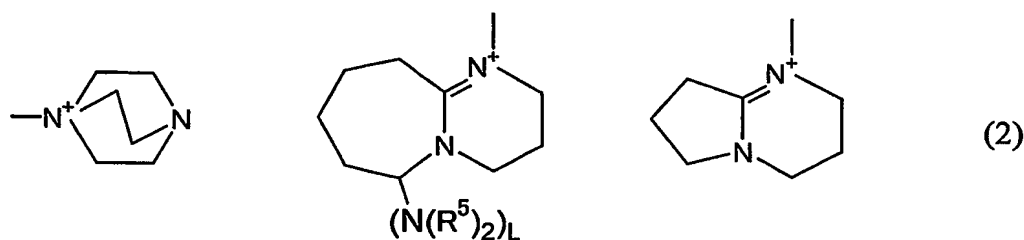
	変性シリコーンオイルの 種類 (重量部)	シランカップリング剤の 種類 (重量部)	基板の 種類	濡れ性	着色 評価	透明性	均一性	密着性
実施例 3 1	BYK-325 (0.5)	KBM-803 (10)	ガラス	A	A	B	A	○
実施例 3 2	BYK-325 (0.5)	KBM-403 (10)	ガラス	A	A	B	A	○
比較例 9	BYK-325 (0.5)	なし	ガラス	A	A	B	A	×

## 請 求 の 範 囲

1. (A) チイラン環を有するエピスルフィド化合物と (B) 一般式 (1) で表される光塩基発生剤を含むことを特徴とする光硬化性組成物。



(式 (1) 中、Ar はフェニル、ビフェニル、ナフチル、フェナントリル、アントラシル、ピレニル、5,6,7,8-テトラヒドロ-2-ナフチル、5,6,7,8-テトラヒドロ-1-ナフチル、チエニル、ベンゾ[b]チエニル、ナフト[2,3-b]チエニル、チアトレニル、ジベンゾフリル、クロメニル、キサントニル、チオキサントニル、フェノキサチエニル、ターフェニル、スチルベニルまたはフルオレニルであって、これらの基は非置換であるか、または炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素数 3 ~ 18 のアルケニル基、炭素数 3 ~ 18 のアルキニル基、炭素数 1 ~ 18 のハロアルキル基、NO<sub>2</sub>、OH、CN、OR<sup>1</sup>、SR<sup>2</sup>、C(O)R<sup>3</sup>、C(O)OR<sup>4</sup> もしくはハロゲンによりモノ置換またはポリ置換されており (式中 R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> は水素または炭素数 1 ~ 18 のアルキル基である)、-A<sup>+</sup> は下記構造式 (2) から選ばれるアンモニウムイオンであり (式 (2) 中、L は 1 または 0、R<sup>5</sup> は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である)、

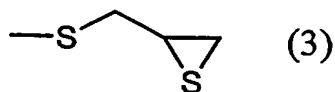


X<sup>-</sup> はボレートアニオン、N,N-ジメチルジチオカルバメートアニオン、N,N-ジメチルカルバメートアニオン、チオシアネートアニオンまたはシアネートアニオンである。)

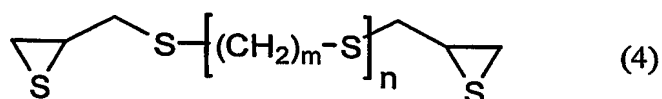
2. 前記一般式 (1) において、Ar が無置換のフェニル、ビフェニルまたはナフチルである請求項 1 に記載の光硬化性組成物。

3. 前記一般式 (1) において、対アニオン X<sup>-</sup> がボレートアニオンである請求項 1 に記載の光硬化性組成物。

4. 前記 (A) 化合物が、下記構造式 (3) で表される構造を 1 個または 2 個以上有する化合物である、請求項 1～3 のいずれかに記載の光硬化性組成物。



5. 前記 (A) 化合物が下記一般式 (4) である請求項 1～3 のいずれかに記載の光硬化性組成物。



(式 (4) 中、 $m$  は 0 から 4 の整数であり、 $n$  は 0 から 2 の整数である。)

6. 前記一般式 (4) において、 $n$  が 0、または  $n$  が 1 で  $m$  が 0 である請求項 5 に記載の光硬化性組成物。

7. 前記一般式 (1) の光塩基発生剤を溶解できる溶媒を含むことを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の光硬化性組成物。

8. 請求項 1～7 のいずれかに記載の光硬化性組成物を、紫外線の照射により硬化させることを特徴とする硬化方法ならびに得られる硬化物。

9. 請求項 1～7 のいずれかに記載の光硬化性組成物に紫外線を照射する際、空気遮断下で紫外線照射を行うことを特徴とする硬化方法ならびに得られる硬化物。

10. 請求項 1～7 のいずれかに記載の光硬化性組成物に、更に (C) 変性シリコンオイルを添加したコーティング剤組成物。

11. 更に、(D) シランカップリング剤を添加した、請求項 10 に記載のコーティング剤組成物。

12. 請求項 10 又は 11 に記載のコーティング剤組成物を、紫外線の照射により硬化させることを特徴とする硬化方法ならびに得られるコーティング膜。

13. 請求項 10 又は 11 に記載のコーティング剤組成物に紫外線を照射する際、空気遮断下で紫外線照射を行うことを特徴とする硬化方法ならびに得られるコーティング膜。

14. 請求項 12 又は 13 に記載のコーティング膜が表面に形成された光学製品。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011520

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G75/08, C08L81/02, C08K5/54, C09D181/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G75/08, C08L81/02, C08K5/54, C09D181/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA, REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-47346 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 12 February, 2002 (12.02.02), Claims; Par. Nos. [0009] to [0030], [0033] to [0042] (Family: none)	1-10
Y	JP 9-110979 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 28 April, 1997 (28.04.97), Claims & EP 761665 B1 & US 5807975 A & DE 69622105 E	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 November, 2004 (01.11.04)

Date of mailing of the international search report

16 November, 2004 (16.11.04)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011520

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-513765 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 04 September, 2001 (04.09.01), Claims; page 22, line 9th from the bottom to page 23, line 5; page 25, lines 7 to 14; page 52; example B5; page 53, example B7; pages 54 to 56, examples B9 to B15; pages 57 to 58, example B18; pages 59 to 60, examples B21 to B23; pages 60 to 63, examples B25 to B30 & WO 98/38195 A1 & ZA 9864972 A & BR 9807790 A & EP 1032576 A1 & MX 9907895 A & KR 2000075701 A & TW 425399 A & US 655176 B1	1-10
Y	Kanji SUYAMA et al., 'Photo-and Thermo chemical Behavior of Quaternary Ammonium Thiocyanates and Their Use as Cross-linkers', Journal of Photopolymer Science and Technology, 15 July, 2003 (15.07.03), Vol.16, No.1, pages 83 to 86	1-10
Y	Masahiro TSUNOOKA et al., 'Photocuring Systems Using Quaternary Ammonium Thiocyanates', Journal of Photopolymer Science and Thechnology, 2002, Vol.15, No.1, pages 47 to 50	1-10
A	JP 11-71521 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99), Claims; Par. No. [0068] (Family: none)	11-14
A	WO 2002/88220 A1 (Essilor International Compagnie Generale d'Optique), 07 November, 2002 (07.11.02), Claims & US 2003-22956 A1 & US 6592801 B2 & EP 1392760 B1 & JP 2004-525240 A & AU 2002314019 A1	1-10
P,A	JP 2003-261648 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 September, 2003 (19.09.03), Claims (Family: none)	1-10

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G75/08, C08L81/02, C08K5/54, C09D181/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G75/08, C08L81/02, C08K5/54, C09D181/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-47346 A(三菱化学株式会社)2002.02.12, 特許請求の範囲, 段落【0009】 - 【0030】, 【0033】 - 【0042】 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 9-110979 A(三菱瓦斯化学株式会社)1997.04.28, 特許請求の範囲 & EP 761665 B1 & US 5807975 A & DE 69622105 E	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.11.2004

国際調査報告の発送日

16.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

4 J

8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-513765 A(チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド)2001.09.04, 特許請求の範囲, 22頁下から9行~23頁5行, 25頁7~14行, 52頁の実施例B5, 53頁の実施例B7, 54頁~56頁の実施例B9~実施例B15, 57頁~58頁の実施例B18, 59頁~60頁の実施例B21~実施例B23, 60頁~63頁の実施例B25~実施例B30 & WO 98/38195 A1 & ZA 9801556 A & AU 9864972 A & BR 9807790 A & EP 1032576 A1 & MX 9907895 A & KR 2000075701 A TW 425399 A & US 655176 B1	1-10
Y	Kanji Suyama et al. 'Photo-and Thermochemical Behavior of Quaternary Ammonium Thiocyanates and Their Use as Cross-linkers', Journal of Photopolymer Science and Technology, 2003.07.15, Vol. 16, No. 1, p. 83-86	1-10
Y	Masahiro Tsunooka et al. 'Photocuring Systems Using Quaternary Ammonium Thiocyanates', Journal of Photopolymer Science and Technology, 2002, Vol. 15, No. 1, p. 47-50	1-10
A	JP 11-71521 A(富士ゼロックス株式会社)1999.03.16, 特許請求の範囲, 段落【0068】(ファミリーなし)	11-14
A	WO 2002/88220 A1(エシロー アルタソナールカンパニー ジェネレーテッド オプティクス)2002.11.07, 特許請求の範囲 & US 2003-22956 A1 & US 6592801 B2 & EP 1392760 B1 & JP 2004-525240 A & AU 2002314019 A1	1-10
PA	JP 2003-261648 A(三菱化学株式会社)2003.09.19, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**